

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-062448

(43)Date of publication of application : 04.03.2003

(51)Int.Cl.

B01J 19/00
B01D 17/00
B01J 19/08
B01J 19/12
C07C 67/293
C07C 69/003
C07C 69/757
C07D311/82

(21)Application number : 2001-254109

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY
CORP

(22)Date of filing : 24.08.2001

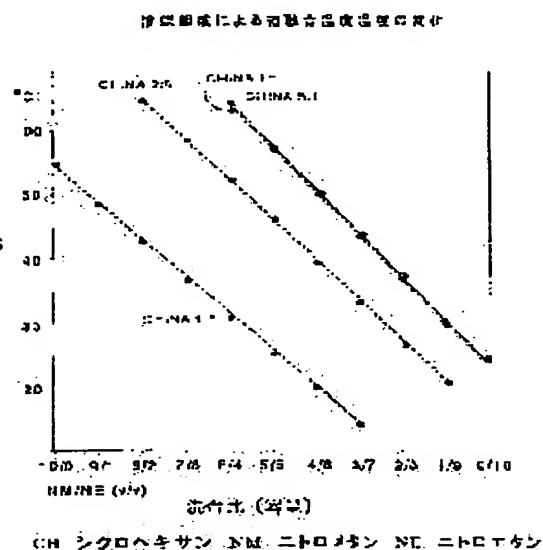
(72)Inventor : CHIBA KAZUHIRO
KONO YUUKAI

(54) COMPATIBLE MULTIPHASE ORGANIC SOLVENT SYSTEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compatible multiphase organic solvent system facilitating the control of chemical reaction or the like and the separation/refining of a chemical substance after treatment such as chemical reaction or the like.

SOLUTION: The solvent system comprises two or more kinds of single organic solvents or a mixed solvent. The solvent system can reversibly change two solvent states of a uniform compatible mixed solvent system, wherein two or more kinds of the single organic solvents or the mixed organic solvent are uniformly mixed in a compatible state, and a separated solvent system, which is separated into two or more kinds of phases based on two or more kinds of the single organic solvents or the mixed organic solvent constituting the solvent system, by changing a temperature condition. In the condition constituting the uniform compatible mixed solvent system, a chemical component only dissolved in one organic solvent or the organic solvent system can be uniformly dissolved. The application of the organic solvent system to chemical reaction or the like is also disclosed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3538672

[Date of registration] 02.04.2004

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-62448

(P2003-62448A)

(43) 公開日 平成15年3月4日(2003.3.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
B 0 1 J 19/00		B 0 1 J 19/00	B 4 C 0 6 2
B 0 1 D 17/00		B 0 1 D 17/00	4 G 0 7 5
B 0 1 J 19/08		B 0 1 J 19/08	A 4 H 0 0 6
19/12		19/12	C
C 0 7 C 67/293		C 0 7 C 67/293	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-254109(P2001-254109)

(22) 出願日 平成13年8月24日(2001.8.24)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 千葉 一裕

東京都武蔵野市吉祥寺東町2-24-32

(72) 発明者 河野 悠介

東京都渋谷区本町3-48-8

(74) 代理人 100110168

弁理士 宮本 晴視

最終頁に続く

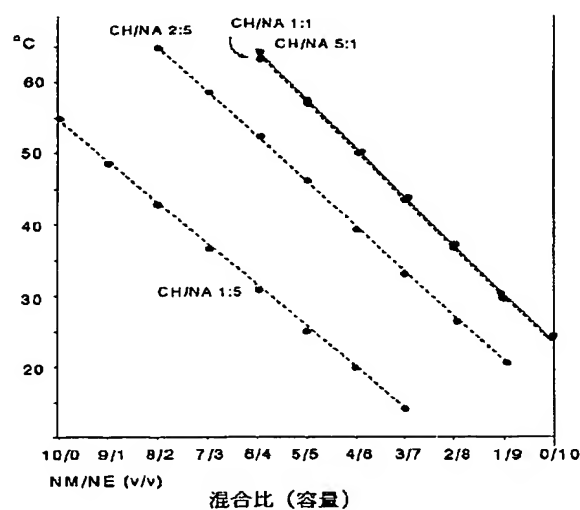
(54) 【発明の名称】 相溶性-多相有機溶媒システム

(57) 【要約】

【課題】 化学反応などの制御および該反応などの処理後の化学物質の分離・精製が容易な溶媒システムの提供

【解決手段】 二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒からなる溶媒システムであり、該溶媒システムは、該溶媒システムを構成する二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒が均一に相溶混合した均一相溶混合溶媒系と該溶媒システムを構成する二種以上の前記単一有機溶媒または混合有機溶媒を主成分とする二種以上の相に分離した分離溶媒系との2つの溶媒系状態に温度条件を変えることにより可逆的に状態変化させることができ、かつ、該均一相溶混合溶媒系を構成する条件において一の有機溶媒または有機溶媒系のみに溶解する化学成分を均一に溶解できることを特徴とする溶媒システム、該溶媒システムの化学反応などへの応用。

溶媒組成による相融合温度温度の変化



CH シクロヘキサン NM ニトロメタン NE ニトロエタン

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒からなる溶媒システムであり、該溶媒システムは、該溶媒システムを構成する二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒が均一に相溶混合した均一相溶混合溶媒系と該溶媒システムを構成する二種以上の前記単一有機溶媒または混合有機溶媒を主成分とする二種以上の相に分離した分離溶媒系との 2 つの溶媒系状態に温度条件を変えることにより可逆的に状態変化させることができ、かつ、該均一相溶混合溶媒系を構成する条件において一の単一有機溶媒または混合有機溶媒にのみ溶解する化学成分を均一に溶解できることを特徴とする溶媒システム。

【請求項 2】 化学成分が反応に関与する化学成分であり、溶媒システムを構成する少なくとも一の有機溶媒または有機溶媒系を主成分とする相は少なくとも前記反応に関与する化学成分の一成分を溶解し、かつ、分離溶媒系の状態では実質的な化学反応を進行させる条件を満たさず、均一相溶混合溶媒系の状態においてのみ前記化学反応を進行させる条件を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の溶媒システム。

【請求項 3】 一の単一有機溶媒または混合有機溶媒がシクロアルカン系の化合物から構成され、他の単一有機溶媒または混合有機溶媒がニトロアルカン、ニトリル、アルコール、ハロゲン化アルキル、アミド化合物およびスルフォキサイドからなる群から選択される少なくとも一種から構成されたものであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の溶媒システム。

【請求項 4】 ニトロアルカンのアルキル基は炭素数が 1、2 または 3 であり、ニトリルのアルキル基の炭素数が 1、2 または 3 であり、アミド化合物は N-ジアルキルまたは N-モノアルキルアミドのアルキル基およびアシル基またはホルミル基の炭素数の合計は 6 以下であり、アルコールは炭素数が 8 以下であり、スルフォキサイドのアルキル基は炭素数が 1、2 または 3 であり、またハロゲン化アルキルのアルキル基は炭素数が 6 以下であることを特徴とする請求項 4 に記載の溶媒システム。

【請求項 5】 二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒からなる溶媒システムであり、該溶媒システムは、該溶媒システムを構成する二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒が均一に相溶混合した均一相溶混合溶媒系と該溶媒システムを構成する二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒を主成分とする二種以上の相に分離した分離溶媒系との 2 つの溶媒系状態に温度条件を変えることにより可逆的に状態変化させることができ、かつ、該均一相溶混合溶媒系の状態において一の単一有機溶媒または混合有機溶媒にのみ溶解する化学成分を均一に溶解できることを特徴とする溶媒システムを用い、化学成分として反応に関与する化学成分を用い、該化学成分の添加後、化学反応の条件を満たす均一相溶混合溶媒系の

状態を実現する温度条件にして反応を進行させ、次いで該溶媒システムを構成する二種以上のそれぞれの単一有機溶媒または混合有機溶媒を主成分とする複数の相に分離する温度に調整し、生成物を一の単一有機溶媒または混合有機溶媒を主成分とする相にまたは析出物として分離回収することを特徴とする化合物の製造方法。

【請求項 6】 一の単一有機溶媒または混合有機溶媒がシクロアルカン系の化合物から構成され、他の単一有機溶媒または混合有機溶媒系がニトロアルカン、ニトリル、アルコール、ハロゲン化アルキル、アミド化合物およびスルフォキサイドからなる群から選択される少なくとも一種から構成されたものである溶媒システムを用いることを特徴とする請求項 5 に記載の化合物の製造方法。

【請求項 7】 ニトロアルカンのアルキル基は炭素数が 1、2 または 3 であり、ニトリルのアルキル基は炭素数が 1、2 または 3 であり、アミド化合物は N-ジアルキルまたは N-モノアルキルアミドのアルキル基およびアシル基またはホルミル基の炭素数の合計は 6 以下であり、アルコールは炭素数 8 以下であり、スルフォキサイドのアルキル基は炭素数が 1、2 または 3 であり、またハロゲン化アルキルのアルキル基は炭素数 6 以下である溶媒システムを用いることを特徴とする請求項 6 に記載の化合物の製造方法。

【請求項 8】 反応に関与する化学成分として電解質を用い、電解により反応を進行させることを特徴とする請求項 5、6 または 7 に記載の化合物の製造方法。

【請求項 9】 反応系に紫外～可視光の光を照射して反応を進行させることを特徴とする請求項 5、6、または 7 に記載の化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基本的には、反応の制御が容易であり、反応生成物の回収が容易である溶媒システムおよび該反応溶媒システムを用いた化合物の製造方法に関するものである。特に、電解質を用いる系において、電解質を溶解する均一相溶混合溶媒系の状態と電解質を前記均一相溶混合溶媒系を構成する二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒を主成分とする分離した一の相に溶解して分離できる分離溶媒系の状態とに容易に可逆的に変換できる溶媒システム、反応溶媒システム、および該反応溶媒システムを用いた化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】化学反応において、触媒、反応補助剤、副生成物などと目的とする生成物を容易に分離することができれば、分離操作を大幅に低減させるだけでなく、工程で使用する薬剤の減少などにより、環境に有害な廃棄物を発生させることを極力抑制することができる。ところで、実験室レベルでは、これまでに、生成物の分

離を容易にする方法としては、以下のものが提案されている。

1、溶媒中に固体を分散させた状態で、該分散溶媒中の固体表面の分子などと溶媒に溶けている分子との一連の反応を固体表面で行なう、固相合成法。

2、フッ素化されたアルカン類と一般の低極性有機溶媒を組み合わせた、フッ素系相溶性二相反応システム。

3、水および有機溶媒の二相系において相間移動触媒を用いた反応システム。これらの反応系において、2では、それぞれの溶媒成分は、加熱によって相溶する。しかしながら、使用できる溶媒が低極性であるフッ素化された溶媒と親和性が比較的高い、低極性のものに限定されている。また、高価なフッ素化溶媒が必要であること、フッ素化溶媒に目的とする物質を溶解させるために、その物質もフッ素化処理をする必要があること、高誘電率溶媒にはこの特性が見られないことから、有機および無機塩類を溶解させた反応や、生体分子など極性物質を取り扱う上で困難な場合が多い、などの問題があった。また、3は、高誘電率（または高極性）の溶媒と低誘電率溶媒（または低極性）とを組み合わせた反応系とも言え、これらの溶媒は性質の違いにより二相構造を形成するものの、簡単な外部の条件の変化により、可逆的な均一な混合溶媒系を形成させるものは得られていない。更に、反応は分離した二層の界面と限られており、反応性は、高いとは言いがたい。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、前記従来技術の反応の制御と、反応生成物の分離精製の問題点を解決した反応系を構築することである。前記問題点を解決すべく鋭意検討する中で、本発明者らは特定の非極性有機溶媒（単独の単一有機溶媒とこれらを適当な混合比で混合した混合有機溶媒を含む概念である。）と極性有機溶媒（これも単独の単一有機溶媒とこれらを適当な混合比で混合した混合有機溶媒を含む概念である。）は、化学成分に対する溶解性が異なり、かつ温度条件を変化させることにより均一相溶混合溶媒系の状態および相分離した分離溶媒系の状態との2つの溶媒状態に、可逆的に、かつ容易に変換できると共に、均一相溶混合溶媒状態においてのみ実質的な反応条件を満たす溶媒システムを構築することができることを見出し、前記課題を解決することができた。

【0004】更に、通常電解質を溶解する極性の溶媒は、非極性有機溶媒の溶媒と簡単な条件では均一相溶混合溶媒系の状態を作らず、特に可逆性には困難であった。ところが、本発明者らが今回見出した溶媒システムにおいては、一の溶媒は電解質を溶解することができ、かつ電解質を溶解した均一相溶混合溶媒系の状態一相分離した一の溶媒を主成分とする単一有機溶媒または混合有機溶媒にだけに電解質を溶解して分離できる状態を、温度を制御するのみで可逆的に実現することができ

ることを見出した。この現象の発見は、全く驚くべきことであり、反応系にイオン性物質を使用することが多く、かつ、反応後のイオン物質の分離除去が難しかったことから、本発明の溶媒システムの提供は、今後の種々の反応系の設計、構築に資すること極めて大である。更に、本発明の溶媒システムは、反応工程のみならず、精製系、相溶一相分離を制御した機能性システム、例えばある臨界的な温度では通電するシステムなどの構築も考えられ、新しい機能材料としても有用と考える。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の第1は、二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒からなる溶媒システムであり、該溶媒システムは、該溶媒システムを構成する二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒が均一に相溶混合した均一相溶混合溶媒系と該溶媒システムを構成する二種以上の前記単一有機溶媒または混合有機溶媒を主成分とする二種以上の相に分離した分離溶媒系との2つの溶媒系状態に温度条件を変えることにより可逆的に状態変化させることができ、かつ、該均一相溶混合溶媒系を構成する条件において一の単一有機溶媒または混合有機溶媒のみに溶解する化学成分を均一に溶解できることを特徴とする溶媒システムである。なお、本明細書において「一の単一有機溶媒または混合有機溶媒のみに溶解する」というのは、他の単一有機溶媒または混合有機溶媒に全く溶解しないと言うのではなく、加えた化学成分の大部分が一の単一有機溶媒または混合有機溶媒に溶解し、数%程度は他の単一有機溶媒または混合有機溶媒の溶ける場合を含む概念である。

【0006】好ましくは、化学成分が反応に関与する化学成分であり、溶媒システムを構成する少なくとも一の有機溶媒または有機溶媒系を主成分とする相は少なくとも前記反応に関与する化学成分の成分を溶解し、かつ、分離溶媒系の状態では実質的な化学反応を進行させる条件を満たさず、均一相溶混合溶媒系の状態においてのみ前記化学反応を進行させる条件を満たすことを特徴とする前記溶媒システムであり、より好ましくは、一の単一有機溶媒または混合有機溶媒がシクロアルカン系の化合物から構成され、他の単一有機溶媒または混合有機溶媒がニトロアルカン、ニトリル、アルコール、ハロゲン化アルキル、アミド化合物およびスルフォキサイドからなる群から選択される少なくとも一種から構成されたものであることを特徴とする前記溶媒システムであり、一層好ましくは、ニトロアルカンのアルキル基は炭素数が1、2または3であり、ニトリルのアルキル基は炭素数が1、2または3であり、アミド化合物はN-ジアルキルまたはN-モノアルキルアミドであり、かつアルキル基およびホルミル基またはアシル基の合計の炭素数が6以下であり、アルコールは炭素数が8以下であり、スルフォキサイドのアルキル基は炭素数が1、2または3であり、またハロゲン化アルキルのアルキル基は炭素数が

6以下であることを特徴とする前記の溶媒システムである。

【0007】本発明の第2は、二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒からなる溶媒システムであり、該溶媒システムは、該溶媒システムを構成する二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒が均一に相溶混合した均一相溶混合溶媒系と該溶媒システムを構成する二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒を主成分とする二種以上の相に分離した分離溶媒系との2つの溶媒系状態に温度条件を変えることにより可逆的に状態変化させることができ、かつ、該均一混合溶媒系の状態において一の有機溶媒または有機溶媒系のみに溶解する化学成分を均一に溶解できることを特徴とする溶媒システムを用い、化学成分として反応に関与する化学成分を用い、該化学成分の添加後、化学反応の条件を満たす均一相溶混合溶媒系の状態を実現する温度条件にして反応を進行させ、次いで該溶媒システムを構成する二種以上のそれぞれの単一有機溶媒または混合有機溶媒を主成分とする複数の相に分離する温度にし、生成物を一の単一有機溶媒または混合有機溶媒を主成分とする相にまたは析出物として分離回収することを特徴とする化合物の製造方法である。

【0008】好ましくは、一の単一有機溶媒または混合有機溶媒がシクロアルカン系の化合物から構成され、他の単一有機溶媒または混合有機溶媒系がニトロアルカン、ニトリル、アルコール、ハロゲン化アルキル、アミド化合物およびスルフォキサイドからなる群から選択される少なくとも一種から構成されたものである溶媒システムを用いることを特徴とする前記の化合物の製造方法であり、より好ましくは、ニトロアルカンのアルキル基は炭素数が1、2または3であり、ニトリルのアルキル基は炭素数が1、2または3であり、アミド化合物はN-ジアルキルまたはN-モノアルキルアミドのアルキル基およびアシル基またはホルミル基の炭素数は6以下であり、アルコールは炭素数は8以下であり、スルフォキサイドのアルキル基は炭素数が1、2または3であり、またハロゲン化アルキルのアルキル基は炭素数が6以下である溶媒システムを用いることを特徴とする前記化合物の製造方法である。

【0009】更に、前記反応に関与する化学成分として電解質を用い、電解により反応を進行させることを特徴とする前記各化合物の製造方法および反応系に紫外～可視光の光を照射して反応を進行させることを特徴とする前記各化合物の製造方法である。

【0010】

【本発明の実施の態様】本発明をより詳細に説明する。
A. 本発明の溶媒システムは、少なくとも、わずかな温度変化により、可逆的に均一相溶混合溶媒系の状態と複数相に分離した分離溶媒系の状態とを取り得る二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒から成り立っている。

る。この特性を持つ単一有機溶媒または混合有機溶媒の組み合わせが本発明の溶媒システムの基本である。

1. 一の単一有機溶媒または混合有機溶媒は、基本的には低極性有機溶媒であり、該溶媒を構成する化合物群としては、アルカン、シクロアルカン、アルケン、アルキン、芳香族化合物などを挙げることができ、好ましいものとしては、シクロアルカン系の化合物を挙げることができ、特に好ましいものとしてシクロヘキサンを好ましいものとして挙げることができる。シクロヘキサンのイス型-舟形配座異性体の変換が他の溶媒との関連で温度的に比較的穏やかな条件で起こることに関連して、前記本発明の溶媒システムが実現されていることと推測することができる。シクロヘキサンは融点が6.5℃と比較的高く、反応後の生成物などを固化して分離できるという利点があり、この面からも好ましい溶媒と言うことができる。

【0011】2. 前記1.と組み合わせられる単一有機溶媒または混合有機溶媒としては、基本的には、高極性有機溶媒である。好ましくは、高極性を有する溶質、たとえば無機塩類、有機塩類、無機塩基、無機酸、有機塩基、有機酸、ルイス酸、ルイス塩基、両イオン性物質、イオン性光増感剤（メチレンブルー）、支持電解質、有機金属化合物、アルコール、フェノール、芳香族化合物、カルボン酸、アミン、アルデヒド、ケトン、エーテル、アミド、ニトロ化物、ハロゲン化物、チオール、スルホン、スルフォキサイド、イソニトリル、酸無水物、エステル類、などの極性有機分子、水、極性高分子、アミノ酸、ペプチド、タンパク質およびその誘導体、核酸およびその誘導体、糖類およびその誘導体、脂質およびその誘導体などを選択的に溶解するものを挙げることができる。より好ましい溶媒としては、ニトロアルカン、ニトリル、アルコール、ハロゲン化アルキル、アミド化合物およびスルフォキサイド等を挙げることができる。

【0012】前記溶媒システムを構成するものとしては、種々の反応に用いることを前提とするものであるから、種々の反応との関連で、該反応に関与して用いられる溶質、触媒、基質、反応補助剤等を、均一相溶混合溶媒系の状態において溶解する特性であることが必要であり、この観点 considering して選択されることは当然である。

【0013】B. 本発明溶媒システムを用いた化合物の製造の原理の概略を図1にしたがって説明する。図1のAでは、それぞれの単一有機溶媒または混合有機溶媒に分離している状態を示し、ここでは便宜的に、一の上の溶媒として反応原料を溶解するものを、他の溶媒としては触媒、反応補助剤を溶解するものを用いた場合で説明している。Bは、温度条件を均一相溶混合溶媒系の状態にし、反応を進行させている工程を説明している。また、Cは、前記温度条件から、可逆的に溶媒システムを構成する溶媒を主成分とする各溶媒相に分離し、生成物

を溶解する相と触媒、反応補助剤を溶解を溶解させた相に分離した分離溶媒系の状態を示し、本発明の溶媒システムの原理により生成物を分離する方法を説明するものである。

【0014】ここで、例えば生成物を溶解する溶媒としてシクロヘキサンを用いた場合には、0℃に冷却すれば生成相は固体として分離でき、固体として分離した生成物を加熱し、シクロヘキサンを蒸発除去することにより、容易に生成物を回収できるという利点がある。

【0015】

【実施例】先ず、溶媒システムの具体例を説明する。ここでの説明は、本発明の原理をより詳細に説明するためのものであり、本発明を限定するものではない。

【0016】実施例1

10℃一気圧において、反応容器（ガラス製）にシクロヘキサン10ミリリットルにニトロアルカン50ミリリットル添加した。ニトロアルカンとしてニトロメタンとニトロエタンの混合物を用いた。混合物として、混合比を、10：0（50ミリリットル：0ミリリットル）、9：1（45ミリリットル：5ミリリットル）、8：1（40ミリリットル：10ミリリットル）、7：3（35ミリリットル：15ミリリットル）、6：4（30ミリリットル：20ミリリットル）、5：5（25ミリリットル：25ミリリットル）、4：6（20ミリリットル：30ミリリットル）、3：7（15ミリリットル：35ミリリットル）、2：8（10ミリリットル：40ミリリットル）、1：9（5ミリリットル：45ミリリットル）、および0：10（0ミリリットル：50ミリリットル）としたものをそれぞれ調製した。これら11種類の有機溶媒混合物の中で、ニトロメタン：ニトロエタン比が10：0から3：7の範囲においては10℃ではすべて2相（シクロヘキサンを主成分とする上層とニトロアルカンを主成分とする下層）に分離する。

【0017】この溶液に対し、各々逐次温度を上げたところ、図2のグラフに示す温度以上に加熱することによって、完全に均一相溶混合溶液となった。これらの均一相溶混合溶液系は、均一化した温度以上の高い温度に保つ限り、外部から攪拌等の物理的な作用を施さなくても、静置状態で均一溶液を維持した。また、均一化温度以下に再び冷却すると、直ちに2相に分離した（分離溶媒系）。この均一相溶混合溶液系一分離溶媒系の状態変化の現象は、加熱、冷却にともない、繰り返し可逆的に実施することが可能であった。また、ニトロメタン：ニトロエタン比が2：8から0：10のものは、10℃では均一溶液となったが、逐次冷却することにより、2相に分離した。また、加熱により再び均一相溶混合溶液系になり、これらの溶液についても冷却、加熱によって、均一相溶混合溶液系一分離溶媒系の状態変化を可逆的に繰り返すことができた。

【0018】実施例2

実施例1におけるシクロヘキサン：ニトロアルカン（ニトロアルカンは、ニトロメタン、ニトロエタンまたはその混合物）比を変化させると、均一相溶混合溶液系一分離溶媒系の状態変化を示す温度が変化した。図2に示すとおり、シクロヘキサン：ニトロアルカン2：5（シクロヘキサン20ミリリットル：ニトロアルカン50ミリリットル）の場合、ニトロアルカン（ニトロメタンとニトロエタンの混合物）の組成を変化させると、実施例1と同様に均一相溶混合溶液系の状態を示す温度は変化した。シクロヘキサン：ニトロアルカン1：5の場合よりもこの温度は約25℃高くなった。また、シクロヘキサン：ニトロアルカン1：1（シクロヘキサン30ミリリットル：ニトロアルカン30ミリリットル）の場合は、さらに均一相溶混合溶液系一分離溶媒系の状態変化の温度が高くなった。しかしシクロヘキサンの割合をシクロヘキサン：ニトロアルカン1：1の場合より高くしても、均一相溶混合溶液系一分離溶媒系の状態変化の温度はそれ以上は変化しなかった。このことから、シクロヘキサン、ニトロメタン、ニトロエタンの割合を変化させることにより、おのおの対応する温度で本溶媒混合物は均一相溶混合溶液系一分離溶媒系の状態にすることが明らかになった。

【0019】このような特性は、シクロヘキサンーアセトニトリル、シクロヘキサンーアセトニトリルー任意の有機溶媒（例えばプロピオニトリル）、シクロヘキサンーニトロアルカンに任意の有機溶媒（たとえばジメチルホルムアミド）を加えた混合有機溶媒系でも観測された。

【0020】実施例3

シクロヘキサンージメチルホルムアミド（DMF）ージメチルアセトアミド（DMA）混合溶媒系の均一相溶混合溶液系への状態変化の温度特性。図3

10℃、一気圧において、反応容器（ガラス製）にシクロヘキサン50ミリリットルとアミド系有機溶媒であるジメチルホルムアミド（DMF）およびジメチルアセトアミド（DMA）とを組み合わせた溶媒システムをDMFとDMAの混合物を50ミリリットル添加して調製した。アミド系有機溶媒はDMF・DMAの混合比を10：0（50ミリリットル：0ミリリットル）、9：1（45ミリリットル：5ミリリットル）、8：1（40ミリリットル：10ミリリットル）、7：3（35ミリリットル：15ミリリットル）、6：4（30ミリリットル：20ミリリットル）、5：5（25ミリリットル：25ミリリットル）、4：6（20ミリリットル：30ミリリットル）、3：7（15ミリリットル：35ミリリットル）、2：8（10ミリリットル：40ミリリットル）、1：9（5ミリリットル：45ミリリットル）、および0：10（0ミリリットル：50ミリリットル）に変えたものを調製して用いた。これら11種類の有機溶媒混合物はすべて、10℃において2相（シク

ロヘキサンを主成分とする上層とアミド系有機溶媒を主成分とする下層)に分離した。この溶液について、各々逐次温度を上げたところ、グラフに示す温度以上に加熱することによって、完全に均一相溶混合溶液系の状態となった。これらの均一相溶混合溶液系は、均一化した温度以上の高い温度に保つ限り、外部から攪拌等の物理的な作用を施さなくても、静置状態で均一相溶混合溶液系を維持した。また、均一相溶混合溶液系の状態となる温度以下に再び冷却すると、直ちに2相に分離した(分離溶媒系)。この均一相溶混合溶液系一分離溶媒系の状態変化の現象は、加熱、冷却にともない、繰り返し可逆的に実施することが可能であった。

【0021】実施例4

シクロヘキサンーアセトニトリル(AN)ープロピオニトリル(PN)混合溶媒系の均一相溶混合溶液系への状態変化の温度特性。図4

10℃、一気圧において、反応容器(ガラス容器)にシクロヘキサン50ミリリットルとニトリル系有機溶媒であるアセトニトリル(MeCN)およびプロピオニトリル(EtCN)の混合物50ミリリットルとを添加した。ニトリル系有機溶媒はMeCN/EtCNの混合比を10:0(50ミリリットル:0ミリリットル)、9:1(45ミリリットル:5ミリリットル)、8:1(40ミリリットル:10ミリリットル)、7:3(35ミリリットル:15ミリリットル)、6:4(30ミリリットル:20ミリリットル)、5:5(25ミリリットル:25ミリリットル)、4:6(20ミリリットル:30ミリリットル)、3:7(15ミリリットル:35ミリリットル)、2:8(10ミリリットル:40ミリリットル)、1:9(5ミリリットル:45ミリリットル)、および0:10(0ミリリットル:50ミリリットル)としたものを調製して用いた。これら11種類の有機溶媒混合物はMeCN/EtCNの比が2/8以上において、10℃において2相(シクロヘキサンを主成分とする上層とアミド系有機溶媒を主成分とする下層)に分離した(分離溶媒系)。この溶液に対して、各々逐次温度を上げたところ、グラフに示す温度以上に加熱することによって、均一相溶混合溶液系となった。これらの均一相溶混合溶液系は、均一化した温度以上の高い温度に保つ限り、外部から攪拌等の物理的な作用を施さなくても、静置状態で均一相溶混合溶液系の状態を維持した。また、均一相溶混合溶液系の状態になる温度以下に再び冷却すると、直ちに2相に分離した(分離溶媒系)。この均一相溶混合溶液系一分離溶媒系の状態変化の現象は、加熱、冷却にともない、繰り返し可逆的に実施することが可能であった。

【0022】ここでは、本発明の溶媒システムを用いた場合の、化学成分を均一に溶解する均一相溶混合溶液系の状態と溶媒システムを構成するそれぞれの単一有機溶媒または混合有機溶媒を主成分とする相に分離し、分離

した一の相に前記化学成分が分離されること、換言すれば化学成分を化学反応後に分離しやすい溶媒システムであることを説明するためのものである。

【0023】溶媒システムにおける光反応開始剤の均一相溶混合溶液系への溶解一分離溶媒系の分離した相への前記光反応開始剤の回収の系の説明。

実施例5

25℃、一気圧において、シクロヘキサン:ニトロエタン:ニトロメタン15:4:1(15ミリリットル:4ミリリットル:1ミリリットル)をガラス容器に入れる。この温度条件では、シクロヘキサンを主成分とする上層およびニトロアルカン(ニトロメタンおよびニトロエタンの混合物)を主成分とする下層に分離した。この溶媒システムにメチレンブルー(光反応開始剤)1ミリグラムを添加したところ、99.9%以上が下層に溶解した。次にこの混合溶液を45℃に加熱すると、均一相溶混合溶液系となり、メチレンブルーも前記均一溶液系中に溶解した。また、この溶液を再度25℃まで冷却すると、直ちに溶液は2相に分離し(分離溶媒系)、メチレンブルーは99.9%以上が下層(ニトロアルカン層)にのみ溶解した。本実施例で用いたニトロアルカン混合物(組成比:ニトロメタン:ニトロエタン4:1)では、シクロヘキサンとニトロアルカンの比を任意に変えて、同様に均一相溶混合溶液系一分離溶媒系の状態変化を繰り返し、分離溶媒系ではメチレンブルーをニトロアルカン相に回収することができた。

【0024】実施例6

電解質および被酸化性有機化合物を含む溶媒システムを用いた選択的酸化反応を示す。均一相溶混合溶液系一分離溶媒系の状態変化と反応性を図5に示す。20℃、一気圧で、シクロヘキサン:ニトロエタン:ニトロメタン1:3:2(シクロヘキサン:ニトロエタン:ニトロメタン1ミリリットル:3ミリリットル:2ミリリットル)混合溶液を調製した。このとき、有機溶媒系は2相に分離した。この混合溶液に支持電解質として過塩素酸リチウム200ミリグラムおよび電解基質としてヘキサデカンチオール10ミリグラムを添加した。この溶液の下層(ニトロアルカンを主成分とし、主として過塩素酸リチウムが溶解している相)にグラッシーカーボン電極(作用極)、白金陰極、銀・塩化銀標準電極を挿入し、-0.2~2.0ボルトまで往復(サイクリックボルタンメトリー)、100ミリボルト毎秒で電位を変化させ、それに対応する電流量を測定した。この温度では溶媒システムは分離溶媒系の状態であるので、その結果、ヘキサデカンチオールの酸化は殆どおこらず、チオール基の酸化を示す顕著なピークは観測されなかった。

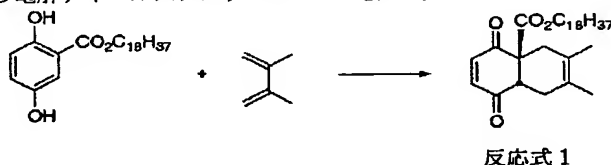
【0025】つぎに、この溶液を55℃に加熱したところ、全体が均一な溶液になった(均一相溶混合溶液系)。この状態で同様に電位-電流曲線を測定したところ、極めて顕著にチオール基の酸化を示す信号が観測さ

11

れた。さらに再び20℃に冷却して電位-電流曲線を測定した場合には、この酸化波は観測されなくなった。これらのことから、20℃で溶液系が相分離（分離溶媒系）した状態では、支持電解質の大部分が下層（ニトロアルカン相）に溶解し、電解基質の大部分が上層（シクロヘキサン相）に溶解しているため、電極表面における電子移動は起こらない。しかし、均一相溶混合溶液系した後は、支持電解質と電解基質が均一溶液中に溶解するので、容易に電極への放電が起こることによる。このように、わずかな温度変化を制御することによって、電解質や溶質の溶媒系における分布状態を変化させ、化学反応の進行や選択性を制御することができる。

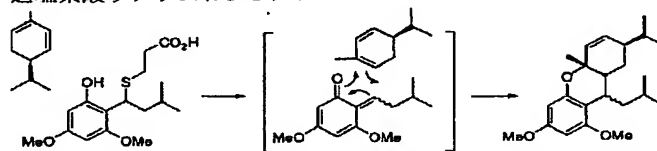
【0026】実施例7

オクタデシル 2, 5-ジヒドロキシベンゾエートと
2, 3-ジメチルブタジエンの電解ディールスアルダー*



【0028】実施例8

光電子移動によるクロマン合成。25℃、一気圧の条件下、パイレックス（登録商標）ガラス容器の中で、3-[1-(2-ヒドロキシ-4, 6-ジメトキシフェニル)-3-メチルブチルチオ]プロパン酸を5.2ミリグラム、およびα-フェランドレンを7.2ミリグラムをシクロヘキサン5ミリリットル、ニトロエタン4ミリリットル、ニトロメタン1ミリリットルの溶媒システムに添加、溶解する。さらに過塩素酸リチウム（メチレンブルーに光照射をすることによって進行する硫黄原子の光電子移動にともなう炭素-硫黄結合開裂反応の促進、および分子間環化反応の促進作用の機能をする。）を264ミリグラムとメチレンブルー2.3ミリグラムを添加し完全に溶解させる。過塩素酸リチウムおよびメチレ※



【0030】電極反応では、電解基質（電解酸化を行なう場合には被酸化性物質）の他に、支持電解質とそれを溶解する有機溶媒が必要である。一般には単一相溶液に電解基質と支持塩を添加して電極反応を行い、反応終了後に電解基質から化学変換により得られた生成物および支持塩を分離しなければならない。実施例5, 6, 7および8では、均一相溶混合等倍系と分離溶媒系との2つの溶媒系状態に温度条件を変えることにより可逆的に状態変化させることができる溶媒システムを用いることに

12

*反応。オクタデシル 2, 5-ジヒドロキシベンゾエート12ミリグラム、2, 3-ジメチルブタジエン30ミリグラムをシクロヘキサン5ミリリットルに溶解し、さらにニトロエタン3ミリリットル、ニトロメタン2ミリリットル、酢酸50ミリグラムを添加する。25℃一気圧ではこの溶液は二相に分離した。これを68℃（一気圧）まで加熱すると均一な溶液となった。この状態で、陽極にグラッシーカーボン板陰極に白金板を用い、端子電圧2.0ボルト、電流0.3ミリアンペアでベンゾエート一分子あたり2.2電子に相当する電気量を与えた。その後、反応液を25℃まで冷却、相分離させた後、生成物をシクロヘキサン相から回収した。収率48%。上記反応式1を以下に示す。

【0027】

【化1】

※ンブルーは完全に下層（ニトロアルカン相）に溶解した。この溶液を55℃まで加熱することにより、完全に均一化させ、アルゴンガス気流下、ガラス容器外部からハロゲンランプ（可視光ランプ、波長域400nmから700nm）を4時間照射した。照射終了後、反応液を25℃まで冷却することにより、再び相分離が起こった（分離溶媒系）。このとき、下層にはメチレンブルー、過塩素酸リチウム、反応進行と共に生成したジスルフィド、および未反応の原料が回収された。また、シクロヘキサン層には生成物が回収された。収率53%。上記反応の反応式2を以下に示す。

【0029】

【化2】

1/2(HO₂CCH₂CH₂S)₂ 反応式 2

より、均一相溶混合等倍系の状態で化学反応（光化学反応、電解反応）を実施し、さらに分離溶媒系の状態で2つ以上の成分（たとえば生成物と電解質）の分離を実現できた。

【0031】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の溶媒システムを用いることにより、温度の制御により均一相溶混合溶液系と分離溶媒系との状態変化を容易に制御でき、この状態変化の制御により反応の制御および生成物などの

13

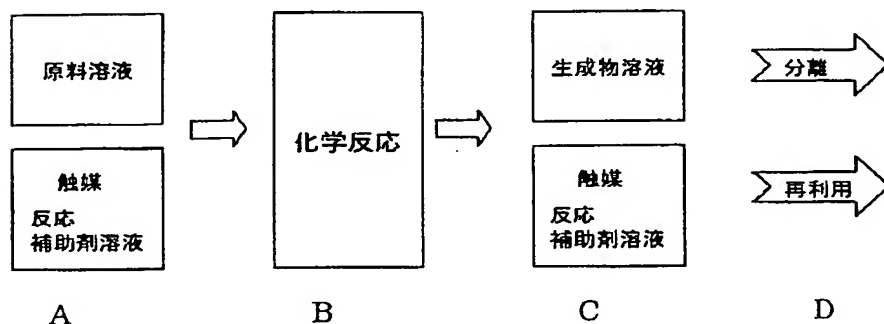
分離・精製を容易に実現できる化学物質を扱う処理系、反応系などを構築できるという優れた効果がもたらされる。また、更に均一相溶混合溶液系と分離溶媒系との状態変化により電気的特性などの特性を制御できるから、これらの特性を利用する機能システムの設計も可能であり、新しい技術の構築も期待できるという優れた効果ももたらされる。

【図面の簡単な説明】

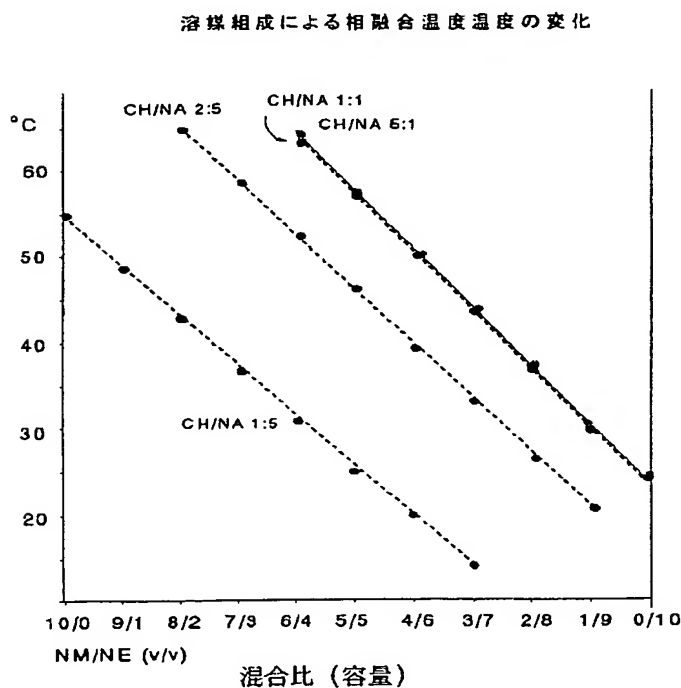
【図1】 本発明の溶媒システムの利用概念図

【図2】 シクロヘキサン：ニトロアルカン系溶媒シス 10

【図1】



【図2】



14

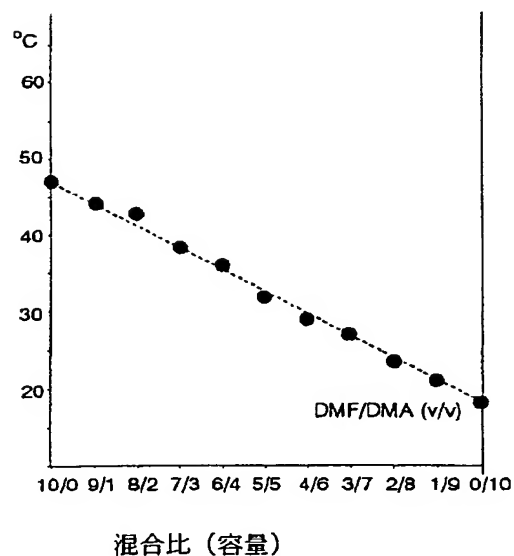
テムの均一相溶混合溶液系一分離溶媒系の状態変化と温度との相関

【図3】 シクロヘキサノンジメチルホルムアミド (DMF) -ジメチルアセトアミド (DMA) 混合溶媒系の均一相溶混合溶液系への状態変化の温度特性

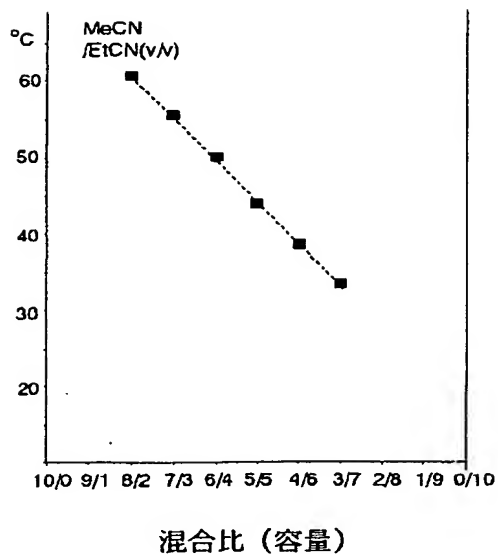
【図4】 シクロヘキサンアセトニトリル (AN) -プロピオニトリル (PN) 混合溶媒系の均一相溶混合溶液系への状態変化の温度特性

【図5】 均一相溶混合溶液系一分離溶媒系の状態変化と電解反応性

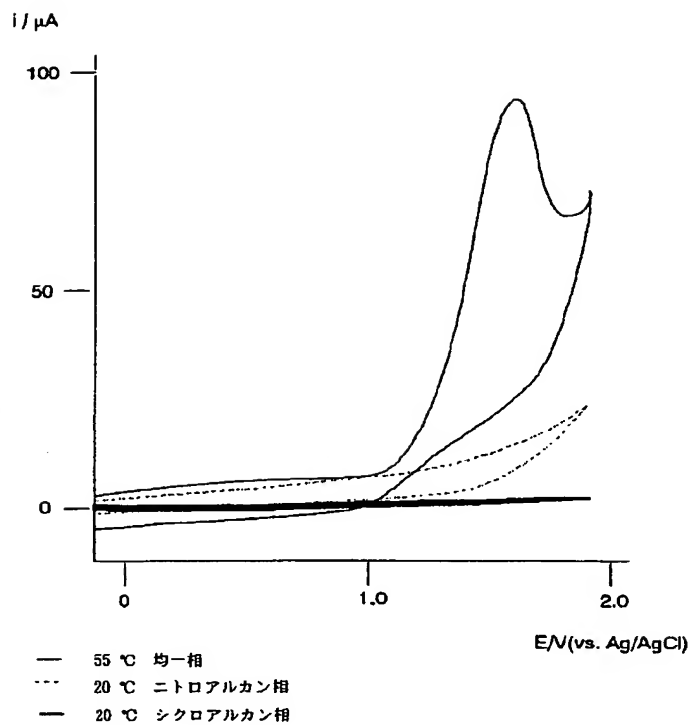
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ド (参考)

C 0 7 C 69/003

C 0 7 C 69/003

D

69/757

69/757

Z

C 0 7 D 311/82

C 0 7 D 311/82

F タ-ム (参考) 4C062 HH17

4G075 AA13 AA22 BA04 BB05 BD15

CA02 CA03 CA20 CA32 CA33

DA01

4H006 AA02 AC28 AD16 BB11 BB18

BC00 BC51 BJ30 BR70 KA31

KC20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.